Examen du cours PA102 - Juin 2014

Durée 1h30

Courbe de sublimation d'"un solide

A - Potentiel chimique d'un gaz parfait monoatomique

1. La fonction de partion est définie par la relation $Z = \sum_i g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$.

   A l'équilibre $n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$ et en Stat. MBC $W_i = \prod_i \frac{g_i^{n1}}{n_i!}$, la formule de Boltzmann s'écrit

$$\begin{aligned}
S &= k_B \ln W_i = k_B \sum_i \left(n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i\right) \\
&= k_B N + \sum_i n_i \ln \frac{g_i}{n_i} = k_B N + k_B \sum_i n_i \left(\beta\varepsilon_i + \ln \frac{Z}{N}\right) \\
&= k_B N \left(1 + \ln \frac{Z}{N}\right) + k_B \beta U
\end{aligned}$$

   Et comme $k_B\beta = \dfrac{1}{T}$ il vient

$$F = U - TS = -Nk_BT \left(1 + \ln \frac{Z}{N}\right) \tag{1}$$

2. $\cdots \quad Z_t = \dfrac{V}{h^3} \left(2\pi m k_B T\right)^{3/2}$

3. Par définition $F = U - TS$ et le premier principe de la thermodynamique s'écrit

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

   donc

$$\begin{aligned}
dF &= dU - TdS - SdT \\
&= -PdV + \mu dN - SdT
\end{aligned}$$

   On a donc

$$P = -\left.\frac{\partial F}{\partial V}\right|_{N,T} \quad \text{et} \quad \mu = \left.\frac{\partial F}{\partial N}\right|_{V,T}$$

   et en utilisant l'expression (1) il vient

$$P = Nk_BT \left.\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right|_{N,T} \quad \text{et} \quad \mu = -k_BT \left(\ln \frac{Z}{N} + N \left.\frac{\partial \ln Z}{\partial N}\right|_{V,T}\right)$$

4. Avec $Z_t = \dfrac{V}{h^3} \left(2\pi m k_B T\right)^{3/2}$ on a $P = \dfrac{Nk_BT}{V}$ et $\mu = -k_BT \left[\ln\left(\dfrac{V}{Nh^3}\right) + \dfrac{3}{2} \ln\left(2\pi m k_B T\right)\right]$

5. On élimine V au profit de P , on écrit que $m = \dfrac{M}{\mathcal{N}_A}$ et l'on pose $i_0 = \ln \frac{(2\pi)^{3/2} k_B^{5/2}}{\mathcal{N}_A^{3/2} h^3} = 18,22$ SI pour obtenir

$$\mu = -k_BT \left[\frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P + i_0\right]$$

B- Potentiel chimique d'un solide dans le modèle d'Einstein

1. A l'équilibre $n_i = \frac{N'}{Z'} g_i e^{-\beta\varepsilon_i}$ et en Stat. MBNC, $W_i' = N! \prod_i \frac{g^{n_i}}{n_i!}$, la formule de Boltzmann s'écrit

$$\begin{aligned} S' &= k_B \ln W_i' = k_B \left[N' \ln N' - N' + \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \right] \\ &= k_B \left[N' \ln Z' + \beta U' \right] \end{aligned}$$

Et comme $k_B\beta = \dfrac{1}{T}$ il vient

$$F' = U' - TS' = -N' k_B T \ln Z' \tag{2}$$

2.

$$\begin{aligned} Z' &= \sum_{n_1,n_2,n_3} \exp\left[-\beta\varepsilon_0 - \left(\frac{3}{2} + n_1 + n_2 + n_3 \right) \beta h\nu \right] = e^{-\left(\beta\varepsilon_0 + \frac{3}{2}\beta h\nu\right)} \left[\sum_n \left(e^{-\beta h\nu} \right)^n \right]^3 \\ &= e^{-\beta\varepsilon_0} \left(\frac{e^{-\frac{1}{2}\beta h\nu}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \right)^3 = \frac{e^{-\beta\varepsilon_0}}{8 \mathrm{sh}^3 \left(\frac{1}{2}\beta h\nu \right)} \end{aligned}$$

3. En posant $\theta = \dfrac{h\nu}{k_B}$, on trouve donc

$$F' = N'\varepsilon_0 + 3N' k_B T \ln\left(2\mathrm{sh}\left(\frac{\theta}{2T} \right) \right)$$

4. Le potentiel chimique se calcule alors par simple dérivée

$$\mu' = \left. \frac{\partial F'}{\partial N'} \right|_{V,T} = \varepsilon_0 + 3k_B T \ln\left[2\mathrm{sh}\left(\frac{\theta}{2T} \right) \right] = \mu'(T)$$

C - Courbe de sublimation du zinc

1. En écrivant les conditions d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase solide, trouver l'équation de la courbe de sublimation sous la forme $\ln P = f(T)$.

   Comme cela est précisé en préambule, l'équilibre entre les deux phases est atteint à la température T telle que $\mu'(T) = \mu(T, P)$ on a donc

$$\ln P = \frac{\ell_0}{k_B T} + 3 \ln\left[2\mathrm{sh}\left(\frac{\theta}{2T} \right) \right] + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T + i_0$$

2. Si $T \gg \theta$, $\mathrm{sh}\left(\frac{\theta}{2T}\right) = \frac{\theta}{2T} + \frac{1}{6}\left(\frac{\theta}{2T}\right)^3 + o\left(\frac{1}{T^3}\right) = \frac{\theta}{2T}\left[1 + \frac{1}{6}\left(\frac{\theta}{2T}\right)^2 + o\left(\frac{1}{T^3}\right)\right]$ainsi

$$\begin{aligned} \ln\left[2\mathrm{sh}\left(\frac{\theta}{2T} \right) \right] &= \ln\left(\frac{\theta}{T} \left[1 + \frac{1}{6}\left(\frac{\theta}{2T} \right)^2 + o\left(\frac{1}{T^3} \right) \right] \right) \\ &= \ln\left(\frac{\theta}{T} \right) + \ln\left(1 + \frac{1}{6}\left(\frac{\theta}{2T} \right)^2 + o\left(\frac{1}{T^3} \right) \right) \\ &= \ln\left(\frac{\theta}{T} \right) + \frac{1}{6}\left(\frac{\theta}{2T} \right)^2 + o\left(\frac{1}{T^3} \right) \end{aligned}$$

   et donc

$$\frac{\varepsilon_0}{k_B T} + \frac{1}{8}\left(\frac{\theta}{T} \right)^2 + 3\ln(\theta) + i_0 + \frac{3}{2}\ln M - \frac{1}{2}\ln T = \ln P$$

   soit

$$e^{\beta\varepsilon_0 + \frac{1}{8}\beta^2 h^2 v^2} (2\pi m)^{3/2} \beta^{1/2} \nu^3 = P$$

3. On nous dit que $\varepsilon_0 = -1,44\,\text{eV}$, avec θ on peut calculer $\nu = \frac{k_B\theta}{h} = 5\times10^{12}\text{Hz}$ pour le zinc, l'ordre de grandeur de l'énergie de vibration au zéro absolu est donnée par $\tilde{\varepsilon} = \frac{3}{2}hv$ soit $\tilde{\varepsilon} = 0,03\,\text{eV}$ pour le zinc, on a donc $\beta\varepsilon_0 \gg \frac{1}{8}\beta^2h^2v^2$ et l'on peut donc écrire

$$P\left(T\right) = \frac{\delta}{\sqrt{T}}e^{\frac{\theta_0}{T}} \qquad \text{avec} \;\; \delta = \frac{\left(2\pi m\right)^{3/2}\nu^3}{\sqrt{k_B}} \;\text{et}\; \theta_0 = \frac{\varepsilon_0}{k_B}$$

on a donc

$$[\delta] = \mathrm{M}^{3/2}\cdot\mathrm{t}^{-3}\cdot\mathrm{J}^{-1/2}\cdot\mathrm{T}^{1/2} = \mathrm{M}\cdot\mathrm{t}^{-2}\cdot\mathrm{L}^{-1}\cdot\mathrm{T}^{1/2}$$

$$[\theta_0] = \mathrm{T} \qquad \text{et} \quad [P] = \mathrm{M}\cdot\mathrm{t}^{-2}\cdot\mathrm{L}^{-1} \text{ qui est bien un pression } [P] = \frac{[F]}{[S]}$$

4. Numériquement on trouve $\delta = 1,9\times10^{13}\,\text{SI}$, $\theta_0 = -1,67\times10^4\,\text{K}$ et donc à $T = 550\,\text{K}$, on trouve $P = 1,1\times10^{-2}\,\text{Pa}$, il s'agit d'une basse pression ce qui est normal si l'on veut sublimer un métal mais elle est tout à fait dans le domaine accessible à l'industrie.